

Factors influencing a Photocatalytic System in Circulating Batch Mode: Photocatalyst Dosage, DO, Retention Time and Metal Impurities

순환회분식 광촉매시스템의 영향인자 연구: 광촉매 주입량, 용존산소, 체류시간, 전자포획 첨가금속

Il-Kyu Kim*

김일규*

Department of Environmental Engineering, Pukyong National University
부경대학교 환경공학과

Abstract : A selected halogenated organic contaminant, monochlorophenol was successfully degraded by photocatalytic reaction in a circulating batch system. The photocatalytic degradation in most cases follows first-order kinetics. The photocatalytic reaction rate increased in the TiO_2 dosage range of 0.1 g/L to 0.4 g/L, then decreased with further increase of the dosage. Also the degradation rate increased over the range of the retention time from 0.49 min. to 0.94 min., then decreased with further increase of the retention time in the circulating batch reactor. The photocatalytic activity was enhanced by addition of metal impurities, platinum(Pt) and palladium(Pd) onto the photocatalysts. The photocatalytic degradation rate increased with the increase of Pt and Pd in the content range of 0 to 2wt %, then decreased with further increase of the metal contents. Therefore the metal loading to TiO_2 influence the degradation rate of a halogenated organic compound by acting as electron traps, consequently reducing the electron/positive hole pair recombination rate.

Key words : monochlorophenol, photocatalytic degradation, metal impurities, TiO_2

주제어 : 염화페놀, 광촉매분해, 첨가 금속, 이산화티타늄

1. 서론

다양한 산업공정으로부터 직간접적으로 배출되는 유기 독성 화합물과 농약, 축산 분뇨 등으로 상수원과 하천, 근해의 오염은 전 세계적인 문제로 그 심각성이 커지고 있다. 특히, 환경 시스템 내에서 난분해성이며 맹독성인 여러 종류의 할로젠 화합물질이 주요한 오염원으로 부각되고 있다. 이러한 할로젠 화합물 중에서 chlorophenol 은 목재 보관재, 제초제, 살균제 등의 용도로 과

다하게 사용되며 가죽이나 섬유, 펄프 제지 공정에서도 배출되고, 또한 그 사용량과 환경 시스템 내에서의 독성, 난분해성으로 특히 중요한 환경오염원으로 알려져 있다(Ryu et al., 2003; Jung et al., 1998; Shin et al., 1997; Gamil et al., 2003; Yue et al., 2002).

이러한 할로젠족 유기화합물이 지닌 독성으로 인해 생물학적 분해가 어렵기 때문에 고온, 고압의 공정을 동반하는 습식 산화법과 용매 추출법, 활성탄에 의한 흡착법등에 의해 처리되고 있는데, 이러한 방법은 오염물질을 단지 한 상(phase)에서 다른 상(phase)으로 이동시켜 2차 오염을 유

* Received 7 December 2012, revised 4 February 2013, accepted 6 February 2013.

* Corresponding author: Tel: 051-629-6528, Fax: 051-629-6523, E-mail: ikkim@pknu.ac.kr

발할 뿐만 아니라 새로운 2차 오염 물질을 생성하고, 또한 비용도 많이 드는 등 그 적용에 많은 문제점을 갖고 있다(Ryu et al., 2003; Jung et al., 1998; Shin et al., 1997; Kim et al., 2003). 이에 따라 새로운 처리 기술의 개발이 필요하며 이와 같은 관점에서 최근 고급산화처리(Advanced Oxidation Process)에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.

고급산화처리는 보통의 산화공정에서 사용하는 산화제보다 더욱 강력한 산화력을 가지는 OH 라디칼(산화전위차:2.8V)을 반응기 중에 생성시켜 이 라디칼이 물에 함유되어 있는 유기화합물을 CO₂나 H₂O 또는 HCl등의 무해한 무기물로 분해시키는 기술이다. 이러한 기술로는 오존이나 과산화수소에다 UV를 조사하는 방법, 철염(II)과 과산화수소를 사용하는 Fenton 산화법, 초음파를 조사하는 방법 그리고 본 연구에서 논의하고자 하는 TiO₂ 등 반도체 금속산화물과 UV를 이용한 광산화 기술 등이 있다(Chen and Ray, 1999; Jung and Kim, 1994; Kang, 1999; Kim et al., 2001).

그 중에서도 최근 새로운 오염물 처리기술로서 크게 주목을 받고 있는 광촉매에 의한 수처리 방법은 독성이 강하고 생물학적으로도 분해가 어려운 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있으며, 또한 온도, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 적게 받으므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 또 상온 및 상압에서 처리가 가능하고 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 장점을 지니고 있으며, 특히 미량 유해물질을 분해과정을 통해 물과 이산화탄소로 변화시켜 2차 오염물질의 생성을 최소화할 수 있는 큰 장점을 가지고 있다.

이와 같은 광촉매 반응에 있어서는 고체 반도체 물질이 촉매로 이용되는 경우가 많으며, 여러 반도체형 광촉매들 가운데 TiO₂는 가격이 저렴하고, 적절한 bandgap 에너지를 가지며, 광반응 도중 광부식 및 화학적 부식에 안정하다는

장점으로 이를 이용한 여러 독성 유기화합물의 처리에 많은 연구가 진행되어 왔다(Linsebigler et al., 1995,; Jung et al., 1997). 그러나 TiO₂는 띠 간격(3.2 eV)이 크기 때문에 자외선(<400 nm)만이 이용가능하고, 생성된 전자와 정공도 재결합이 빠르게 일어나는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해, TiO₂ 촉매에 미량금속을 첨가한 연구가 진행되고 있다. 금속의 첨가는 전자-정공의 재결합을 감소시키는 trap site의 첨가, 가시광선의 활용을 도와주는 띠 간격 에너지(Eg, bandgap energy)의 감소 등 여러 가지 장점을 갖는 것으로 판단된다(Kamat and Meisel, 2002).

그러나 광촉매에 금속을 첨가한 연구가 진행되긴 했지만, 비슷한 실험 조건에서 여러 금속을 광촉매에 첨가하여 제조한 뒤, 오염물질의 분해에 적용하면서 비교하고 분해 효율에 미치는 영향인자들에 대한 연구가 더 필요하다고 생각된다.

따라서 본 연구에서는 졸-겔법으로 제조된 TiO₂ powder와 순환회분식 반응기를 사용하여 분해대상물질로 선택된 4-염화페놀의 광분해 반응에서 필요한 최적의 TiO₂ 주입량, 순환 유속, 공기 유량에 대해 연구하였다. 그리고 졸-겔법으로 제조된 TiO₂에 백금과 팔라듐 금속을 미량으로 첨가하여 TiO₂ powder와 분해효율을 비교하여, 높은 분해 효율을 나타내는 첨가금속을 찾고, 그 금속의 최적 첨가 함량을 조사해 보았다. 마지막으로, 위의 조건에서 가장 효율이 높은 광촉매를 이용하여 4-염화페놀 광분해과정의 중간생성 물질에 대해 연구하였다.

2. 연구방법

본 실험에서 사용한 TiO₂ powder는 졸-겔법을 이용하여 제조하였다. 전구체로는 Titanium Tetraisopropoxide([(CH₃)₂CHO]₄Ti)와 2-propanol을 이용하였고, 염산은 pH를 조절하기 위해 사용하였다.

먼저 Titanium Tetraisopropoxide(Junsei

chemical)용액에 2-Propanol(Junsei chemical)을 1:1로 혼합한 후, HCl을 첨가하여 pH 3으로 조절하였는데, 그 이유는 pH가 3일 때 Isopropoxide-Propanol-HCl 용액이 가장 안정한 콜로이드 상태로 존재하기 때문이다. pH를 조절한 용액은 300 rpm으로 3시간 동안 교반기로 교반시켜 주었다. 안정화된 TiO_2 sol을 드라이오븐에서 105 °C로 24 hr 건조시킨다. 그리고 난 뒤 다양한 온도와 시간에 따라 소성시킨다.

금속- TiO_2 powder는 Titanium Tetraiso-propoxide와 2-Propanol을 혼합하고 acidify시킨 용액에 Pd와 Pt의 전구체인 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 것을 제외하고는 TiO_2 powder 제조방법과 동일하다. 본 실험에서는, 위의 방법으로 제조된 순수한 TiO_2 powder 전체 무게에 대한 미량금속 원자의 무게비를 미량금속(wt.%) - TiO_2 로 표기하였다.

분해실험 시 4 - chlorophenol($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$, ACROS ORGANICS, 99+%) 농도를 10 mg/L로, 회분식과 연속처리의 중간 단계로 순환회분식 반응기를 사용하여 실험을 시도하였다. 실험에 사용한 실험장치는 반응기, 자외선램프, 용액 저장조, 교반기 펌프 등으로 구성되어 있다. 반응기는 용량이 500 mL인 자외선이 투과 가능한 pyrex glass로 제조하였으며, 중앙 tube에 UV lamp(15 W, Sankyo Denki Com, Blacklight Blue lamp, F15T8BLB, 파장 : 315 - 400 nm)를 주입하였고, 광원이 외부로 방출되는 것을 차단하고 반응기 전 영역에 자외선이 균일하게 조사되도록 반응기 외벽을 거울로 둘러쌌다. 그리고 자외선램프에 의한 과열을 방지하기 위해 중앙 tube 외부에 냉각관을 설치해 냉각수를 주입시켜, 일정한 온도를 유지시켜 주었다. 역시 pyrex glass로 제조한 용액 저장조의 용량은 2300 mL이며, 광촉매 반응의 필수 조건인 산소의 공급을 위해서 air compressor를 통해 반응기내에 공기를 계속적으로 공급하였다. pH와 DO는 각각 용액 저장조에서 측정하였으며, 용액저장조의 반응용액은 정량펌프를 이용하여 반

응기에 유입되도록 하였다. 반응기와 용액 저장조 하단에는 교반기를 설치하여 반응 용액이 균질한 상태를 유지하도록 하였다.

일정한 시간 간격에 따라 용액 저장조에서 일정량의 sample을 채취했다. 채취한 sample은 1800 rpm으로 7분 30초간 원심분리 시킨 뒤, 상징액만 취해서 헥산으로 추출한 뒤, 전자 포획 검출기가 장착된 Gas Chromatograph(GC-ECD, Hewlett-Packard, Model 4890)로 분석했다. oven, injection 그리고 detector 온도는 각각 140 °C, 230 °C 그리고 250 °C를 유지시켜 주었다.

4-염화페놀의 광촉매 분해과정 중에 생성되는 여러 가지 중간 생성물질을 알아보기 위해 GC-MS를 이용해 중간생성물질 연구 실험을 진행하였다. 광분해 반응이 일어난 반응 용액을 먼저 산성화시킨 다음 methyl alcohol과 hexane을 넣어 잘 흔들어 주고, 방치하였다. 방치된 용액 중 hexane 부분만을 취하여, rotary evaporator를 이용해서 hexane을 1 ml로 농축하여 GC-MS를 측정하였다. 사용된 GC-MS는 SHIMADZU GC-MSD QP-2010A를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 sol-gel법에 의해 제조된 광촉매 특성

TiO_2 는 만드는 방법에 따라 결정상태가 달라지지만 anatase, rutile과 brookite의 세 가지 종류를 가진다고 보고되어 있다. Wu에 따르면 XRD 분석에서 anatase 구조는 25.5°, 38.1°, 48.2°, 53.9°, 55.4° 그리고 62.8°(2 θ)에서 피크를 나타내는 반면에, rutile 구조에서는 27.4°, 36.1°, 41.2° 그리고 54.3°(2 θ)에서 피크를 나타낸다고 알려졌다(Wu et al., 2004). 분석에 따르면, 400 °C, 1 hr에서 소성한 TiO_2 powder에서는 약간의 anatase만 나타나고, 500 °C, 1 hr에서 좀 더 많은 anatase가 나타나는 반면에 600 °C, 1 hr에서는 anatase와 rutile 구조가

함께 공존하는 것을 알 수 있었다. 그리고, 시간에 따른 결정구조의 변화를 살펴보면, 500 °C, 1 hr에서 소성한 TiO₂ powder에서는 anatase만 나타나는 반면, 500 °C, 2 hr에서는 anatase와 rutile이 공존하며, 더 나아가서 500 °C, 3 hr에서는 rutile의 피크가 더 강해지는 것을 볼 수 있다. 이것으로써 소성시키는 온도와 시간이 증가할수록 anatase에서 rutile로 전이가 일어나는 것을 예측할 수 있다.

다른 연구에서, anatase는 rutile보다 광촉매 반응의 활성이 더 높은 것으로 연구되었는데, 이는 anatase와 rutile의 conduction band 위치의 차이와 rutile에서 전자-정공 쌍의 높은 재결합율에 의한 것으로 알려져 있다. 그리고 수용액에서 anatase는 rutile보다 O₂⁻ 형태의 산소 이온을 더 많이 흡착함으로써, 전자와의 반응으로 O₂⁻ 라디칼을 더 많이 형성하고, 그에 따라 정공은 표면에서 OH⁻ 그룹과 반응하여 OH· 라디칼을 더 많이 생성하게 된다(Sclafani and Herrmann, 1996). 제조된 여러 가지 TiO₂ powder 중 가장 반응 활성이 좋은 촉매를 찾기 위해 4-염화페놀을 대상으로 광분해 실험을 하였고 그 결과는 Fig. 1에 나타냈다. anatase 구조가 가장 안정적으로 나타난 500 °C, 1 hr에서 소성한 TiO₂ powder를 사용한 실험이 가장 높은 분해 효율을 보여주었으며 따라서 추후 광촉매 분해 실험엔 500 °C, 1 hr 소성한 촉매를 사용하였다.

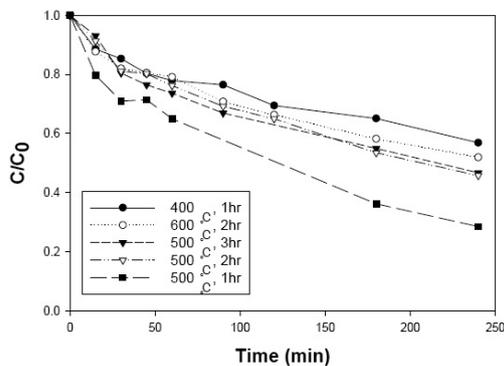


Fig. 1. Degradation of 4-chlorophenol with photocatalysts calcined at various conditions

3.2 TiO₂ 주입량에 따른 4-염화페놀 광분해 효율 비교

UV와 광촉매에 의한 광분해 실험을 하기 전에 광촉매분해의 효과를 더 확실하게 관찰하기 위해 공실험을 수행하였다. 먼저 TiO₂ powder를 첨가 하지 않고, UV lamp도 꺼놓은 상태에서 교반만 하였을 때, 증발에 의한 제거가 있는지를 살펴보고, TiO₂ powder만 주입하였을 때, 단지 TiO₂ powder에 의해 흡착제거 되는 양을 알아보고, 마지막으로 UV lamp만 켜놓았을 때 광분해 되는 양을 알아보았다. 공실험 결과, 4-염화페놀은 교반만 해주었을 때는 약 7%, TiO₂ powder만 첨가하였을 때는 약 8% 그리고 UV에 의한 광분해는 약 16%가 분해되는 것을 알 수 있었다. 이로써, 증발에 의한 4-염화페놀 제거는 무시할 수 있었다. 단, TiO₂ powder에 의한 흡착 제거를 제외한 순수한 광촉매 분해 제거 효율을 알아보기 위해, sample을 채취하기 전 1시간은 흡착을 위해 UV lamp를 켜지 않은 상태에서 운전하였다.

TiO₂ 주입량에 따른 4-염화페놀의 분해 효율을 알아보기 위하여 반응기 체류 시간 0.64 min 그리고 air flow rate 2500 cc/min 조건에서 TiO₂ 주입량을 0.1, 0.3, 0.4 그리고 0.5 g/L로 변화시켰을 때 Fig. 2는 TiO₂ 주입량에 따른 4-염화페놀 분해 양상을 보여준다. TiO₂ 주입량이 증가함에 따라 4-염화페놀 분해율도 증가했다. 그러나 0.4 g/L를 주입했을 때 최적의 분해율을 보이다가 그 이상으로 TiO₂를 주입하면 오히려 분해율이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 비슷한 결과를 다른 논문 결과에서도 관찰할 수 있는데(Zhang et al., 2003; Matthews, 1987; Zhang et al., 2002; Chen and Ray, 1998; Nam et al., 2002; Ku et al., 1996), 이는 대략 두 가지 이유로 설명할 수 있다. 첫 번째는 TiO₂를 계속적으로 주입함에 따라 TiO₂ particle끼리 응집이 일어나 반응이 일어날 수 있는 촉매 표면적이 줄어들기 때문이고, 두 번째

는 TiO_2 주입량이 늘어남에 따라 TiO_2 particle에 의해 광에너지의 분산이 일어나고, 불투명도가 증가하여 광촉매 표면에 도달하는 광에너지를 차단하는 shielding effect에 의한 것으로 판단된다.

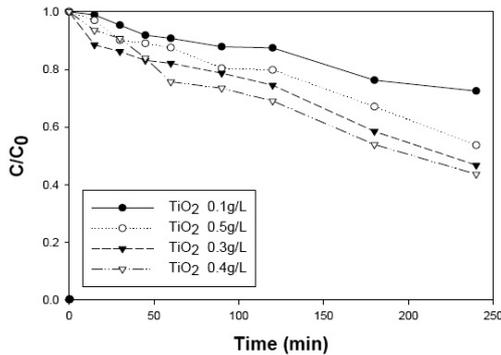


Fig. 2. Effect of TiO_2 dosage on degradation of 4-chlorophenol

3.3 반응기내 용액의 유속에 따른 4-염화페놀 광분해율 비교

광촉매 분해 반응은 주로 TiO_2 광촉매 표면에 이루어지기 때문에 수용액상에서 촉매에 흡착되는 오염물질의 양을 결정하는 반응기내 용액의 유속은 매우 중요하다. Fig. 3는 순환회분식 반응기에서 유속에 따른 4-염화페놀의 분해율을 보여주고 있다. 결과에 따르면 반응기내 용액의 유속이 증가할수록 분해율도 증가하다가 480 ml/min의 유속에서 최대 분해율을 보인다. 그리고 그 이상에서는 오히려 분해율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 사실, TiO_2 현탁 용액에서 반응기내 용액의 유속에 의한 혼합은 더 강한 촉매방향 흐름을 제공하기 때문에 각각 다른 비중력을 가진 성분들의 분산에 더 이롭다. 그러므로 기계적으로 교반시키는 것보다 더 많은 분산을 유도한다. 낮은 유속에서는 광촉매 반응기내의 혼합이 불완전하여 낮은 분해율을 보인 반면에, 높은 유속에서는 이상 흐름을 발생시켜 완전한 혼합 상태를 얻게 된다. 그러므로 오염 물질과 광촉매간의 접촉 면적이 늘어나게 되고, 그에 따라 분해율도 증가하게 된다. 그러나 최적

의 유속보다 더 높은 유속에서는 오히려 광분해율이 감소하게 되는데, 이는 유속이 증가함에 따라 반응기내에 머무르는 체류 시간이 감소하게 되는데, 이로 인해 자외선 에너지를 흡수하여, 전자가 여기되어 물질 전달을 통한 반응이 일어날 시간이 충분하지 못하여 광분해율이 오히려 줄어드는 것으로 판단된다(Chen and Ray, 1999; Zhang et al., 2003; Matthews, 1987; Crittenden et al., 1997; Al-Ekabi and Serpone, 1988; Barni et al., 1995). 가장 광분해율이 좋은 480 ml/min의 유속에서 반응기내 체류 시간은 약 0.94분인데, 다른 연구에서도 체류 시간이 약 1분일 때 광분해 효율이 가장 높게 나타났다. 그러므로 반응기 크기에 상관없이 체류 시간이 약 1분일 때, 광분해율이 가장 높을 것으로 생각된다.

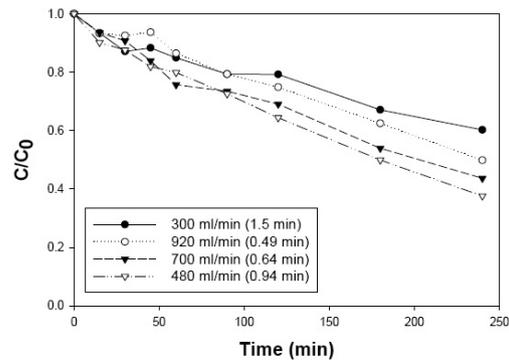


Fig. 3. Effect of flow rate on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol

3.4 공기 유량에 따른 4-염화페놀 광분해율 비교

광촉매 반응에 있어서 산소는 conduction band의 전자와 반응하여 전자와 정공의 재결합을 방해할 뿐 아니라 O_2^- 라디칼을 생성하여 분해 반응에 참여하여 더 높은 분해 효율을 얻는데 기여한다. 따라서 광촉매 반응의 필수 조건인 용존 산소를 유지하기 위해 air compressor를 사용하여 공기를 지속적으로 공급 시켜줬다. 광촉매 분해 반응에서 이와 같은 공기 유량의 영향을 알아보기 위해 유량계를 사용하여 다양한 공기 유량에서의 4-염화페놀 분해율을 알아보았

다. Fig. 4에 의하면, 공기 유량에 따라 4-염화페놀 광분해 효율은 약간씩 증가했다. 이는 공기 유량이 증가할 때 마다 용존 산소가 증가하게 되는데, 산소가 촉매 표면의 conduction band에 위치한 전자와의 연쇄 반응을 통해 전자가 소모되어 conduction band의 전자와 valence band의 정공의 재결합을 방지시켜줌과 동시에 HO₂·와 OH· 라디칼의 생성을 증가시키고, 동시에 OH⁻ 생성도 증가시켜 가전자대에서 생성되는 OH·의 증가에도 큰 영향을 미치기 때문이다(Jung and Kim, 1994; Mattews, 1987; Zhang et al., 2002; Chen and Ray, 1998).

또한 이 결과는 순수한 산소 대신 공기를 사용하여 광촉매 분해를 함으로써 경제적으로도 이득을 얻을 수 있음을 의미한다. 이 실험에서 주목할 점은 공기를 공급하지 않은 실험에서도 4-염화페놀 광촉매 분해 실험에서 사용된 용액 저장조는 오픈 시스템으로 운영되었기 때문에 대기와의 접촉을 통해 산소가 계속적으로 용액에 공급됨으로써, 광촉매 분해 과정에서 필요한 산소를 공급해주었다고 판단된다. 그러나 실험이 진행됨에 따라 측정된 DO의 농도를 관찰하였을 때 (Fig. 5), 실험이 진행 된지 4시간 경과 후, DO의 농도가 떨어지는 것으로 미루어보아 대기로 부터 접촉을 통해 공급되는 공기(산소)의 양에는 한계가 있다고 생각된다. 그러므로, 실제 운영에서는 공기의 폭기 변수에 대한 최적화가 필요하다.

3.5 광촉매에 첨가되는 Pt와 Pd의 함량에 따른 4-chlorophenol 광분해율

광촉매로 TiO₂를 사용하여 4-염화페놀을 분해한 결과, 비교적 안정된 분해 효율을 얻었다. 그러나 앞에서 언급한바와 같이 TiO₂는 띠틈격이 크기 때문에 자외선만이 이용가능하고, 생성된 전자와 정공도 재결합이 빠르게 일어나는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해, TiO₂ 촉매에

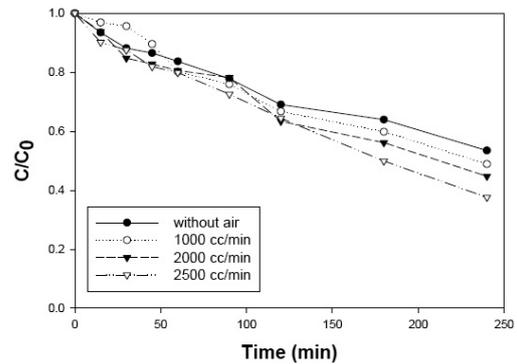


Fig. 4. Effect of air flow rate on degradation of 4-chlorophenol

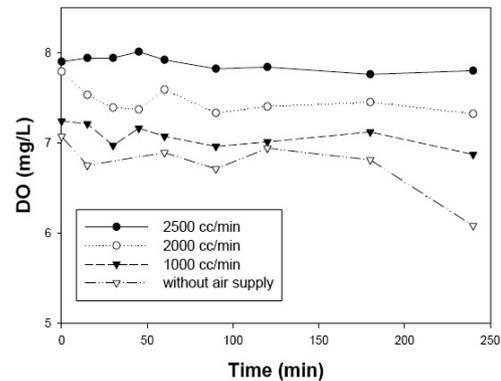


Fig. 5. Effect of air flow rate on DO in the photocatalytic reactor

미량금속을 첨가한 많은 연구가 진행되고 있다 (Moonsiri et al., 2004; Bamwanda et al., 1995; Ismat et al., 2002; Choi et al., 1994; Zang et al., 2000; Li and Li, 2002; Hufschmidt et al., 2002; Kapoor et al., 2003). 따라서 Pt와 Pd와 같은 금속을 첨가한 광촉매를 이용하여 광분해 효율 실험을 수행할 때, 첨가금속을 건조 중량에 비례해 미량으로 첨가한 TiO₂ 광촉매를 사용하였다. 240분의 반응 시간이 지난 뒤, 순수한 TiO₂ powder를 사용하였을 때 4-염화페놀이 65 % 분해되는 것에 반해 Pt(1.0wt.%)–TiO₂와 Pd(1.0wt.%)–TiO₂ 광촉매를 사용한 실험에서는 각각 90 %, 75 %로 높은 분해 효율을 얻었다. 반도체에 금속을 첨가하면 반도체 표면 특성을 변화시켜 광촉매 활성을 증가시키게 되는데, 금속은 실제로 반도체 표면의 작은 부분을 덮지만, 표면에서 cluster를 형

성한다. 그리고 자외선에 의해 생성된 전자가 미량금속에 의해 포획됨으로써, 분해반응을 감소시키는 전자와 정공의 재결합을 억제시키고, 이로 인해 정공이 다시 산화반응을 계속하여 분해효율이 올라가는 것으로 판단된다.

광분해에서 첨가되는 미량 금속의 함량이 미치는 영향을 알아보기 위해 Pt-TiO₂와 Pd-TiO₂ 촉매를 이용하여 다양한 함량에 따른 4-염화페놀 분해 실험을 하였다. Fig. 6과 Fig. 7에서 각각 나타난 바와 같이, 광분해율은 Pt와 Pd의 함량이 0에서 2wt.%로 증가함에 따라 증가했고, 금속의 함량이 2wt.%보다 더 증가되면 오히려 감소했다. 금속 함량이 낮을 때, 금속 cluster는 재결합을 억제하는 역할로 작용한다. 자외선에 의해 여기된 전자는 TiO₂ conduction band에서 금속의 conduction band로 이동하고, 이로 인해 정공은 TiO₂ valence band에 축적된다. 그러므로 자외선에 의해 생성된 전자와 정공이 능률적으로 분리되는 것이다. 그러나 TiO₂ 표면에 금속 함량이 높을 경우, 금속 함량이 높아짐에 따라 전자와 정공의 재결합을 억제시키는 site가 증가하다가, 최적 금속 함량보다 높아지면 전자와 정공의 재결합시킬 site가 증가됨에 따라 trap site간의 거리가 짧아져 재결합을 촉진하는 역할로 작용하는 것으로 생각된다(Ismat et al., 2002; Choi et al., 1994; Li and Li, 2002).

3.6 중간 생성물질 연구

4-염화페놀은 TiO₂ 촉매 존재 시 광분해 될 때, 여러 가지 중간생성물을 거쳐 분해되는 것으로 추정된다. 유기오염물질, 특히 독성을 지닌 유기오염물질의 분해반응 중 중간생성물 연구는 여러 사례에서 중간생성물질들의 독성증가로 인해 대단히 큰 주목을 받고 있다. 4-염화페놀 중간생성자에 대해 연구한 논문에 의하면, 4-염화페놀은 광촉매 분해에 의해서 4-chlorocatechol(4-CC), hydroquinone(HQ), benzoquinone(B

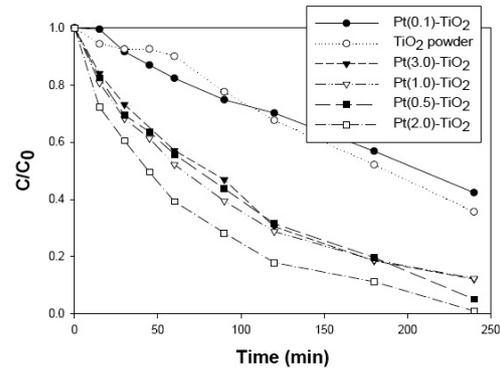


Fig. 6. Effect of Pt contents onto TiO₂ on degradation of 4-chlorophenol

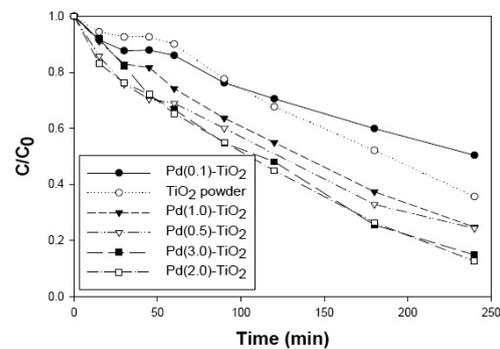


Fig. 7. Effect of Pd contents onto TiO₂ on degradation of 4-chlorophenol

Q) 등을 거쳐 hydroxyhydroquinone(HHQ), hydroxy - benzoquinone(HBQ)등을 생성한 뒤 CO₂와 HCl 등으로 분해되는 것으로 알려져 있다(Pyo, 2002; Hong, 2001; Theurich et al., 1996; Vinodgopal et al., 1994; Hussain and Serpone, 1989). 앞서 구한 최적의 조건 하에서 생성되는 4-염화페놀의 중간 생성물질을 알아보기 위해 GC-MS를 이용하여 분석한 결과, 4-chlorophenol 광분해반응의 중간생성물로 benzoquinone(BQ)가 발견되었고 그 외에 4-염화페놀의 다른 중간생성물은 발견되지 않았다.

4. 결론

- 1) 순환회분식 반응기를 이용한 수용액상에서의 4-염화페놀은 광촉매에 의해 안정적인

로 분해되었으며, 모든 경우에서 광촉매 분해는 1차 반응을 따랐다. 4-염화페놀을 이용한 광분해 실험에서도 500 ℃, 1 hr의 소성조건에서 제조된 광촉매가 가장 높은 분해 효율을 나타내었다.

- 2) 광촉매 분해율 실험 결과, TiO₂ 주입량을 증가시킬수록 분해율이 증가하다가 0.4 g/L의 주입량에서 최적의 분해율을 보이고, 더 증가시킬수록 오히려 분해율이 감소했는데, 이는 주입량이 증가할수록 TiO₂ powder 간의 응집으로 표면적이 증가하고, TiO₂ powder에 의해서 광에너지가 차단되기 때문인 것으로 추정된다.
- 3) 사용된 순환회분식 반응기의 순환 유속을 증가시킬수록 4-염화페놀 분해율은 증가하였고, 480 ml/min 이상으로 증가시키자 분해율이 감소했는데, 이는 유속이 증가할수록 반응기내에 체류 시간이 줄어들어 반응이 일어날 시간이 부족하기 때문인 것으로 생각된다. 유속이 480 ml/min일 때, 반응기내 용액의 체류 시간은 0.94분일 때 가장 높은 분해율을 보였다.
- 4) 반응에서 중요한 역할을 하는 산소의 공급을 위해 air compressor를 이용해 공기를 주입하였는데, 공기의 유량이 증가할수록 광분해율이 증가했다. 주목할 만한 점은 공기를 주입하지 않은 반응에서도 4-염화페놀이 40 % 분해된 점이다. 본 실험에서 사용된 반응기에 대기 중으로부터 산소가 용해되어 용액내로 공급된 것으로 판단된다.
- 5) 미량금속을 첨가한 광촉매에 따른 분해 실험 결과, Pt와 Pd를 첨가한 광촉매는 순수한 TiO₂ powder보다 높은 분해율을 보였다. 이는 TiO₂ 표면에 첨가된 Pt와 Pd가 광분해 반응의 주요 물질인 전자(e⁻)와 정공(h⁺)의 재결합을 억제시키기 때문인 것으로 생각되어진다. 그리고 TiO₂에 첨가되는 Pd와 Pt의 최적 첨가량은 2.0wt.%였다.

- 6) 4-염화페놀 광분해의 중간 생성물질로 BQ(Benzoquinone)가 검출되었다.

사 사

This work was funded by the Korea Meteorological Administration Research and Development Program under Grant CATER 2012-6060.

참고문헌

- Bamwenda G. R., Susumu T., Toshiko N. and Masatake H. (1995) "Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution : a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂", *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 89, 177~189
- Barbara B., Cavicchioli A., Riva E., Zanoni L., Bignoli F. and Renato I. B. (1995) "Pilot-plant-scale photodegradation of phenol in aqueous solution by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide", *Chemosphere*, 30(10), 1861~1874
- Chen D. and Ray A. K. (1998) "Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension", *Wat. Res.*, 32(11), 3223~3234
- Chen D. and Ray A. K. (1999) "Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂", *Applied Catalysis B: Environ.*, 23, 143~157
- Choi W., Termin A. and Hoffmann M. R. (1994) "The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂ : Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics", *J. Phys. Chem.*, 98, 13669~13679
- Crittenden J. C., Junbiao L., David W. H. and David L. P. (1997) "Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water", *Wat. Res.*, 31(3), 429~438
- Gamil A., Saleh G. and Studnicki L. H. (2003) "Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of chlorophenol as a representative compound

- in refinery wastewater”, *J. Photochem. Photobio. A:Chem.*, 157, 103~109
- Hong S. H. (2001) Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of Fe(III)-doped TiO₂, *Korea University Master Thesis*.
- Hufschmidt D., Bahnemann D., Testa J. J., Emilio C. A. and Litter M. I. (2002) “Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation”, *J. Photochem. Photobio. A : Chem.*, 148, 223~231
- Hussain A.-E. and Serpone N. (1988) “Kinetic studies in heterogeneous photocatalysts. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix”, *J. Phys. Chem.*, 92, 5726~5731
- Hussain A.-E. and Serpone N. (1989) “Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 2. TiO₂-mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a three-component mixture of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4,5-trichlorophenol in air-equilibrated aqueous media”, *Langmuir*, 5, 250~255
- Jung H. B., Kong I. C., Lee E. S. (1998) Characteristics of Reductive Dechlorination of Chlorophenols in Unacclimated and Acclimated Anaerobic Sludges, *J. of KSEE*, 20(9), pp1279~1286.
- Jung K.-S. and Lee H. I. (1997) “Photocatalysis and its application”, *J. Korean Chemical Society*, 41(12), 682~710
- Jung Y. K., Kim J. O. (1994) Degradation of Phenol by “TiO₂ Ceramic Membrane+UV+H₂O₂” AOP, *J. Korean Society of Civil Engineers*, 14(3), pp645~654.
- Kang J. W. (1999) AOT : Advanced Oxidation Technology for Application of Water Treatment, *Chemistry World*, 39(6), pp35~50.
- Kapoor M. P., Yuichi I., Koji K. and Yasuyuki M. (2003) “Catalytic methanol decomposition over palladium deposited on thermally stable mesoporous titanium oxide”, *J. Molecular Catalysis A: Chem.*, 198, 303~308
- Kim I.-K., Huang C. P. and Chiu P. C. (2001), “Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution”, *Wat. Res.*, 24(18), 4370~4378
- Kim J. M., Lee S. W., Lee J. S., Park J. W., Shim J. W. (2003) A Study on Kinetic Adsorption of P-chlorophenol by Activated Carbons, *Applied Chemistry*, 7(1), pp285~288.
- Ku Y., Leu R.-M. and Lee K.-C. (1996), “Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide”, *Wat. Res.*, 30(11), 2569~2578
- Lee H. S., Kim K. H., Kang S. K., Lee W. M. (2004) R&D Trend and Information Analysis of Nano Semiconductor Photocatalyst, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 7(2), pp27~39.
- Li F. B. and Li X. Z. (2002) “The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst”, *Chemosphere*, 48, 1103~1111
- Li W., Shah S. I., Huang C. P., Jung O. J. and Ni C. (2002) “Metallorganic chemical vapor deposition and characterization of TiO₂ nanoparticles”, *Mater. Sci. Engine.*, B96, 247~253
- Linsebigler A. L., Lu G. and Yates, Jr. J. T. (1995) “Photocatalysis on TiO₂ surfaces : Principles, Mechanisms and Selected Results”, *Chem. Rev.*, 95, 735~758
- Matthews R. W. (1987) “Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide”, *J. Phys. Chem.*, 91, 3328~3333
- Moonsiri M., Rangsunvigit P., Chavadej S. and Gulari E. (2004) “Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products”, *Chem. Engine. J.*, 97, 241~248
- Nam W., Kim J. and Han G. (2002) “Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor”, *Chemosphere*, 47, 1019~1024
- Prashant K. and Meisel D. (2002) “Nanoparticles in advanced oxidation processes”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7, 282~287
- Pyo M. K. (2002), Photodegradation of 4-Chlo-

- rophenol with Mn-doped TiO₂ Photocatalysts, *Korea University Master Thesis*.
- Ryu J., Kim H. K., Won S. H., Hwang S. M., Kim S. M., Kim N. G. (2003) Liquid-phase Adsorption Equilibrium Characteristics of p-Chlorophenol and 2,4-Dichlorophenol by Synthetic Polymeric Resin Adsorbents, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 14(5), pp650-656.
- Sclafani A. and Herrmann J. M. (1996) "Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms in pure liquid organic phases and in aqueous solutions", *J. Phys. Chem.*, 100, 13655~13661
- Shin H. O., Cho Y. H., Kwon O. S. (1997) Characterization of Anaerobic Degradation of Chlorophenols by the Anaerobic Sludges and Leachates, *J. KSWQ*, 13(2), pp155-164.
- Theurich J., Lindner M., and Bahnemann D. W. (1996) "Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions : A Kinetic and Mechanistic Study", *Langmuir*, 12, 6368~6376
- Vinodgopal K., Stafford U., Gray K. A., and Kamat P. V. (1994) "Electrochemically assisted photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO₂ particulate films", *J. Phys. Chem.*, 98, 6797~6803
- Wu C., Deng X., Hua W. and Gao Z. (2004) "Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations", *Catal. Today*, 94, 863~869
- Yue B., Zhou Y., Xu J., Wu Z., Zhang X., Zou Y. and Jin S. (2002) "Photocatalytic degradation of aqueous 4-chlorophenol by silica-immobilized polyoxometalates", *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1325~1329
- Zang L., Macyk W., Lange C., Maier W. F., Antonius C., Meissner D. and Kisch H. (2000), "Visible-light detoxification and charge generation by transition metal chloride modified titania", *Chem. Eur. J.*, 6(2), 379~384
- Zhang T., Toshiyuki O., Satoshi H., Hisao H., Jincai Z. and Serpone N. (2002) "Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight", *Sol. Energy Mater. & Sol. Cell.*, 73, 287~303
- Zhang T., Toshiyuki O., Satoshi H., Jincai Z., Serpone N. and Hidaka H. (2003) "Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives", *Applied Catalysis B : Environ.*, 42, 13~24